第 27 卷 第 5 期 腐蚀科学与防护技术 Vol.27 No.5
2015 年 9 月 CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY Sep. 2015

SiO_2/EP梯度耐磨复合涂层的制备及其性能研究

杨 帆[1] 冯拉俊[1] 李光照[1] 罗 宏[2] 翟 哲[1]

1. 西安理工大学材料科学与工程学院 西安 710048;
2. 四川理工学院材料与化学工程学院 自贡 643000

摘要: 为改善共混法制备陶瓷/环氧树脂 (EP)复合涂层时由于填料颗粒的大沉降现象而引起的涂层粘结性和耐磨性变差,将具有一定粒度分布的SiO_2粉末利用喷粉的方法引入环氧树脂涂层,通过控制固化温度和时间来控制不同粒径SiO_2颗粒在环氧树脂涂层中的沉降深度,制得了SiO_2颗粒呈梯度分布的SiO_2/EP 复合涂层。研究了SiO_2/EP 梯度复合涂层的粘结性和耐磨性,探讨了SiO_2/EP 梯度复合涂层的形成机制。结果表明:不同粒径的SiO_2颗粒在环氧涂层中可呈梯度分布,喷粉法制备的SiO_2/EP 复合涂层的粘结性与耐磨性均高于共混法制备的SiO_2/EP 复合涂层。

关键词: 静电喷涂 SiO_2/EP 梯度涂层 耐磨涂层

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2015)05-0454-05

Preparation and Properties of Graded SiO_2/EP Wear-resistant Composite Coating

YANG Fan[1], FENG Lajun[1], LI Guangzhao[1], LUO Hong[2], ZHAI Zhe[1]

1. School of Material Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China;

2. College of Materials and Chemical Engineering, Sichuan University of Science and Engineering, Zigong 64300, China

Abstract: To improve the over sedimentation of fillers, the poor adhesive strength and wear resistance of ceramic/epoxy (EP) composite coating, SiO_2 powder with particle size of 5~50 μm was sprayed on the surface of liquid epoxy coating to let the particles settling naturally in the coating. The graded SiO_2/EP composite coating was prepared by controlling the curing temperature and time and thereby the sedimentation depth of the SiO_2 particles of different sizes. It follows that the adhesive strength and wear resistance of the SiO_2/EP composite coating prepared by the new process is higher than that prepared by the traditional blending method.

Key words: electrostatic spraying, SiO_2/EP, graded coating, wear-resistant coating

1 前言

用微米级SiO_2陶瓷粉末填充改性的SiO_2/EP 复合材料具有良好的耐蚀性、耐磨性、绝缘性、导热系数大、线膨胀系数低、固化收缩率小、生产成本低廉等一系列优异性能,在材料防腐耐磨[1,2]和电子灌封[3,4]领域已得到广泛应用。在管道防护涂层中,为了提高涂层的耐磨性,人们也在树脂涂料中加入固体颗粒填

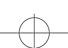
定稿日期: 2014-12-13

基金项目: 陕西省科技攻关项目 (2014K08-38),材料腐蚀与防护四川省重点实验室项目 (2014CL02) 和陕西省统筹创新工程项目 (2014SZS09-Z01) 资助

作者简介: 杨帆,男,1989 年生,硕士生

通讯作者: 冯拉俊,E-mail: fenglajun@xaut.edu.cn,研究方向为材料腐蚀与防护,表面工程

DOI: 10.11903/1002.6495.2014.385



料，一方面减少树脂的用量，降低成本；另一方面，增加涂层的硬度和耐磨性。但由于固体颗粒的密度大于树脂涂料，颗粒往往会在涂层的固化过程中因为重力作用发生沉降[5,6]，导致涂层分层。涂层上部树脂含量高，几乎不含填料颗粒，涂层表面硬度和表面耐磨性难以得到明显提高，涂层底部无机颗粒体积分数增加，而起粘结作用的环氧树脂体积分数减少，导致涂层与基体的粘结强度降低，降低了涂层的使用性能，使得微米级陶瓷颗粒增强聚合物基复合材料难以在防腐耐磨涂层领域推广。

为了解决这一问题，采用填料颗粒表面改性处理[7,8]和颗粒纳米化[9]等方法，通过改善填料颗粒的表面状态和减小填料颗粒尺度来降低填料颗粒的沉降率，有效地提高了复合材料的硬度和耐磨性。但这两种方法工艺过程复杂，成本较高，也难以应用于工业化生产中。为此，本文提出一种工艺简单、成本较低的SiO_2/EP梯度复合涂层制备方法。利用静电喷粉技术将具有一定粒度分布的SiO_2粉末引入液态环氧树脂涂层，通过加热固化温度和时间控制颗粒在涂层中的沉降深度，最终使SiO_2颗粒沿涂层厚度方向呈梯度分布，即细小颗粒分布在涂层表层，提高环氧树脂涂层的表面硬度和耐磨性，大中粒径颗粒分布在涂层内部，提高环氧树脂涂层强度和刚度，涂层底部依然为纯环氧树脂材料，保证涂层与基体的粘结强度不受影响。

2 实验方法

实验基体为40mm×40mm×4mm普通碳钢。涂料为双组份 (A、B组分) 环氧树脂涂料；无机填料为普通SiO_2粉末，其粒度分布分别为：5~10 μm (50%)，10~20 μm (25%)，20~30 μm (15%)，30~40 μm (7%)，40~50 μm (7%)。将A组分的E-44环氧树脂与B组分 (含50%低分子聚酰胺固化剂) 以质量比1∶1混合搅拌。

将环氧树脂涂料均匀涂刷在喷砂粗化后的基体表面，然后将质量分数为30%的SiO_2粉末通过静电喷枪均匀喷覆在还未表干的各环氧树脂涂层表面；将环氧树脂涂料与质量分数为30%的SiO_2粉末机械混合，然后均匀涂刷在喷砂粗化后的基体表面；在喷砂粗化后的基体表面均匀涂刷一层纯环氧树脂涂层，作为对比试样。喷砂粗化工艺参数：压缩空气压力0.6~0.8 MPa，喷砂压力0.4~0.6 MPa，磨料16~18目金刚砂；静电喷涂工艺参数：压缩空气压力0.4~0.7 MPa，静电喷涂电压50~60 kV，喷枪喷嘴到工件距离100~150 mm。

冲蚀磨损实验在自行设计改造的气固冲蚀磨损试验机上进行，磨料选用粒径为20~30目的石英砂，冲蚀气压选定为0.4 MPa，冲蚀距离为200 mm，攻角90°，冲蚀时间90 s。采用CP1502型电子天平称量冲蚀前后试样的质量磨损量，材料耐气固冲蚀磨性能用质量冲蚀磨损率[10] (简称磨损率) 来表示，公式如下：

$$\varepsilon = \Delta m/(A \cdot t) \qquad (1)$$

其中，ε为质量冲蚀磨损率，$g \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$；$\Delta m$为质量磨损量，g；$A$为试样冲蚀面积，$cm^2$；$t$为试样冲蚀时间，s。

用NDJ-1C型布氏旋转粘度计测定不同温度下环氧树脂涂料的粘度；复合涂层的粘结强度根据GB/T 9286-1998进行测试，粘结强度的大小根据划格实验结果的分级不同来评定，0级表示涂层粘结强度最好，1级次之；用Tukon 2100B型显微/维氏硬度计测定涂层表面硬度；用JSM-6700F型扫描电镜 (SEM) 观察涂层表面冲蚀磨损形貌。

3 结果与讨论

3.1 梯度复合涂层的形成过程

图1为环氧树脂涂料粘度随固化温度和时间的变化曲线，由图可见，在室温 (25 ℃) 时，环氧树脂涂料的粘度在15min内基本无变化，这是因为室温时环氧树脂与固化剂交联反应较缓慢，由低分子物质向高分子物质转变较慢，涂层很难在短时间内固化成型。温度为40~70 ℃，0 min时，环氧树脂涂料粘度因温度升高而减小；5~15 min时，环氧树脂涂料粘度与时间近似呈正比，即：

$$\mu = kt \qquad (2)$$

其中，μ为环氧树脂涂料粘度，Pa/s；k为系数；t为时间，s。环氧树脂分子与固化剂分子不断反应，体系流动性逐渐变差，粘度升高；温度越高，环氧树脂固

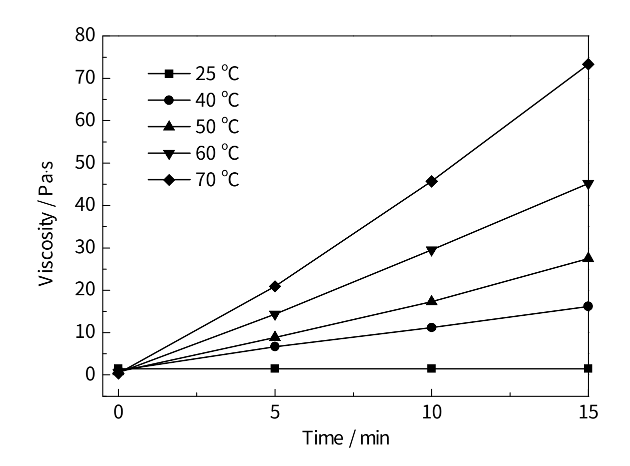


图1 固化温度和时间对环氧树脂涂料粘度的影响

Fig.1 Effect of curing temperature and time on viscosity of epoxy resin paint

化反应越剧烈，所以粘度升高越显著。

SiO_2颗粒在环氧树脂涂层中的自沉降现象符合Stoke's沉降定律[11]，即，在粒子惯性力可以忽略不计的情况下，涂层中的颗粒主要受粘滞力和重力作用。常温下，在涂层固化时间内，由于颗粒密度大于液体涂层密度，重力大于粘滞力，所以颗粒容易在重力的驱动下克服涂层粘滞力，从涂层中势能较高的位置向势能较低的位置沉降，其沉降速度的大小与颗粒粒径和涂层粘度有关：

$$v = d^2(\rho_1 - \rho_2)g/18\mu \tag{3}$$

其中：v为颗粒沉降速度，μm/s；d为颗粒粒径，μm；ρ_1为颗粒密度，g/cm^3；ρ_2为涂料密度，g/cm^3；g为常数，9.8 N/kg。

用不同温度和时间下的粘度值结合Stoke's公式计算了不同温度和时间下粒径为50 μm的SiO_2颗粒在环氧树脂涂层中的沉降速度，结果示于图2。

由图2可见，室温 (25 ℃) 时，SiO_2颗粒在环氧涂层中的沉降速度基本保持不变，温度分别为40，50，60和70 ℃时，颗粒在环氧树脂涂层中的沉降速度先迅速减小，而后趋于稳定不变。初始时 (0~5 min)，环氧树脂涂料粘度随时间增大较快，颗粒的沉降速度降低速率大，5 min时，虽然涂层粘度还在不断增大，但对于粒径在微米级的颗粒来说，此粘度的涂层所提供的沉降阻力与颗粒本身的重力逐渐达到平衡，颗粒沉降的驱动力逐渐减弱，所以5~15 min时，颗粒沉降速度随时间的变化不大，随着环氧树脂涂层的固化越来越完全，颗粒沉降速度趋近于0。

将式 (2) 带入Stoke's公式中得到颗粒沉降速度v与时间t的关系：

$$v = d^2(\rho_1 - \rho_2)g/18kt \tag{4}$$

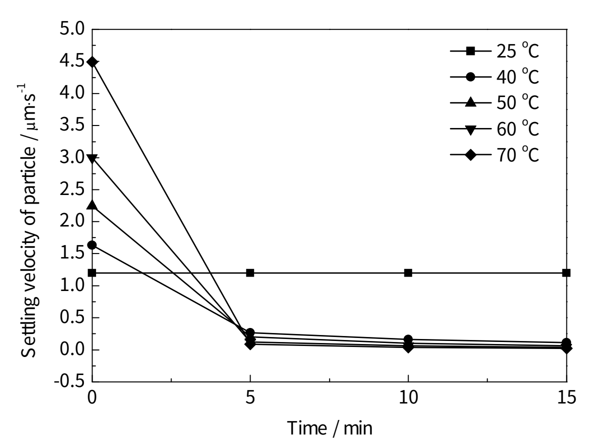


图2 固化温度和时间对粒径为50 μm的SiO_2颗粒在环氧树脂涂层中的沉降速度的影响

Fig.2 Effect of curing temperature and time on sedimentation velocity of SiO_2 particles of 50 μm size in epoxy resin coating (ρ_1=2.45 g/cm^3, ρ_2=1.13 g/cm^3)

即，颗粒在环氧树脂涂层中的沉降速度随时间的变化而变化，那么颗粒沉降深度应为颗粒沉降速度对时间的积分结果，即：

$$h(t) = k\int v\mathrm{d}t \tag{5}$$

其中，h为颗粒沉降深度，μm。将式 (4) 带入式 (5) 中得到：

$$h(t) = k\int[d^2(\rho_1 - \rho_2)g/18t]\mathrm{d}t \tag{6}$$

若k取1，那么式 (6) 积分后的结果应为：

$$h(t) = [d^2(\rho_1 - \rho_2)g/18]\ln t \tag{7}$$

如果颗粒粒径d为自变量，时间取定值，式 (7) 可转化为：

$$h(d) = [d^2(\rho_1 - \rho_2)g/18]\ln t \tag{8}$$

即，沉降深度h是颗粒粒径d的二次函数。

据公式 (8) 计算了涂层在不同温度下固化成型30 min后不同粒径SiO_2颗粒在涂层中的沉降深度，结果如图3所示。由图可知，随着颗粒粒径的增大，颗粒在涂层中的沉降深度越深；随着温度的升高，颗粒的沉降深度减小。从图3可以得到某一温度下(40~70 ℃)、某一粒径 (5~50 μm) 的颗粒在SiO_2/EP复合涂层中的沉降深度，在用外喷粉法制备不同厚度的SiO_2/EP梯度复合涂层时，可以依据此图选择较为合理的固化温度和时间。

3.2 梯度复合涂层粘结强度和表面硬度测试结果与讨论

表1为不同方法制备SiO_2/EP复合涂层的粘结强度和表面硬度对比，涂层厚度均为100 μm，在60 ℃下固化30 min成型。由表1可以看出，外喷粉法制备的复合涂层的粘结强度与纯环氧树脂涂层的相当，分级同为0级，而共混法制备的复合涂层的粘结强度相对较差，分级为1级；共混法制备的复合涂层的表面硬度为23HV，比纯环氧树脂涂层仅提高了2倍，而外喷粉法制备的复合涂层的表面硬度为

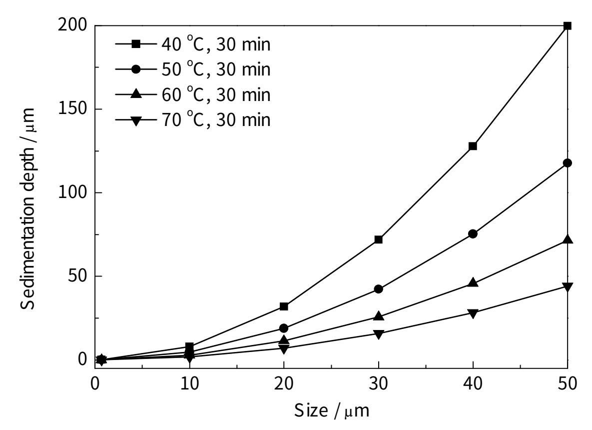


图3 不同粒径SiO_2颗粒在SiO_2/EP涂层中的沉降深度

Fig.3 Sedimentation depth of SiO_2 particles of different size in SiO_2/EP composite coating

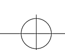




表1 不同涂层粘结强度和表面硬度

Table 1 Adhesion and hardness of surface of different coatings

Coating	Adhesion grade	Hardness / HV
Prepared by blending epoxy resin paint and SiO_2 powder	1	23
Pure epoxy resin coating	0	11
Prepared by spraying SiO_2 powder on the surface of epoxy resin coating	0	56

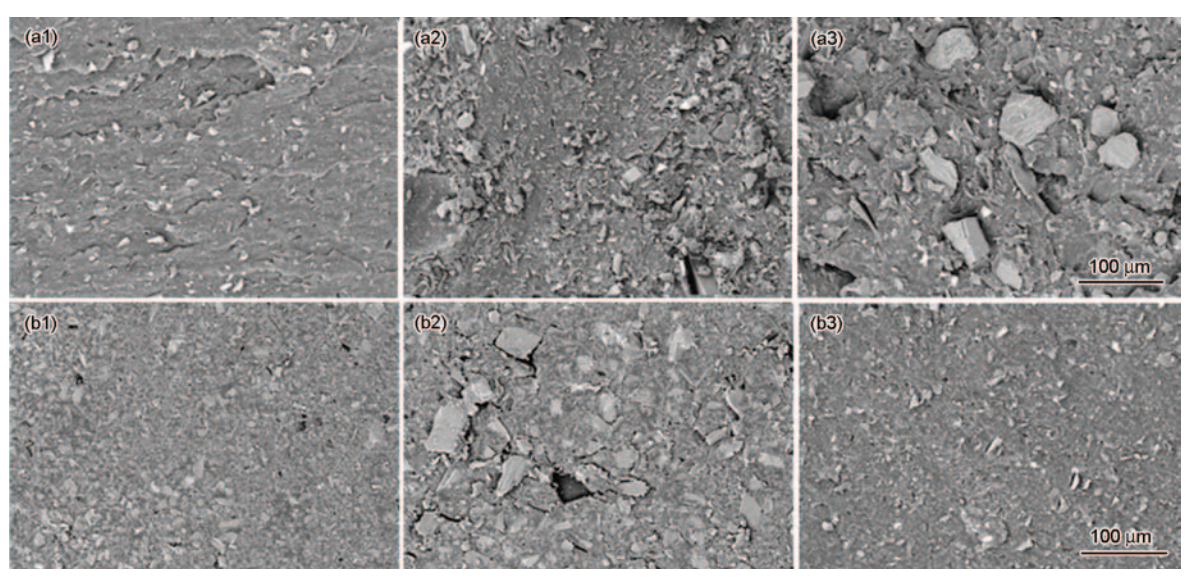


图4 SiO_2颗粒在不同方法制备的复合涂层中不同位置的分布

Fig.4 Distribution of SiO_2 particles at different position in different coatings prepared by blending epoxy paint and SiO_2 powder (a) and spraying SiO_2 powder on the surface of epoxy coating (b): (a1, b1) at top; (a2, b2) at middle; (a3, b3) at bottom

56 HV,比纯环氧树脂涂层提高了5倍。这是由于,共混法制备的复合涂层中,底部填料颗粒体积分数较大,起粘结作用的环氧树脂含量较少,顶部填料颗粒体积分数较小,环氧树脂含量较多,所以涂层与基体粘结强度较小,抵抗硬物压入的能力较弱,涂层表面硬度较低。外喷粉法制备的复合涂层中,填料颗粒主要分布在涂层表层和中部区域,涂层底部成分还是以环氧树脂为主,所以其抵抗硬物压入的能力较高,并且涂层与基体的粘结力基本不受影响。

3.3 复合涂层微观形貌分析

将质量分数为30%的SiO_2粉末分别以共混法和外喷粉法加入环氧树脂涂料中,为了便于观察分析,涂层厚度增大到1 mm,在40 ℃下固化2 h成型,得到SiO_2颗粒在SiO_2/EP复合涂层中的分布情况见图4。如图4a,共混法制备的复合涂层在固化后颗粒大都沉降于涂层底部,涂层上部只有少量颗粒存在;如图4b,外喷法制备的复合涂层中,颗粒从涂层表层到涂层底部呈梯度分布,较小的颗粒主要分布在涂层表层区域,而较大颗粒分布在涂层内部,涂层底部以环氧树脂为主。

3.4 复合涂层冲蚀磨损性能测试结果与分析

利用气流挟沙喷射法对外喷粉法和共混法制备的SiO_2/EP复合涂层进行了耐气固冲蚀磨损试验,涂层厚度均为100 μm,在60 ℃下固化30 min成型。外喷粉法制备的复合涂层磨损率仅为0.52×10^{-4} $g\cdot cm^{-2}\cdot s^{-1}$,共混法制备复合涂层磨损率为$0.97\times10^{-4}$ $g\cdot cm^{-2}\cdot s^{-1}$,约为外喷粉法制备复合涂层的两倍,即外喷法制备复合涂层耐磨性是共混法的两倍。

3.5 复合涂层气固冲蚀磨损形貌及磨损机理分析

图5为不同方法制备的复合涂层在90°冲蚀角下的冲蚀磨损形貌照片。攻角为90°时,磨料粒子直接撞击在复合涂层表面,由于共混法制备的复合涂层中颗粒沉降率较大,导致涂层表层SiO_2颗粒含量较少,在磨粒不断冲蚀撞击下,表面出现了大量微裂纹,环氧树脂由于连续塑性变形产生塑性疲劳断裂,形成微米级脱落[12],如图5a所示。而外喷粉法制备的复合涂层体系中颗粒沉降率较小,涂层表层SiO_2颗粒含量较多,当磨料粒子冲击复合涂层表面时,表面环氧树脂包覆层在连续塑性变形后剥离脱落,SiO_2颗粒凸出,磨料粒子进一步冲击复合涂层时,增

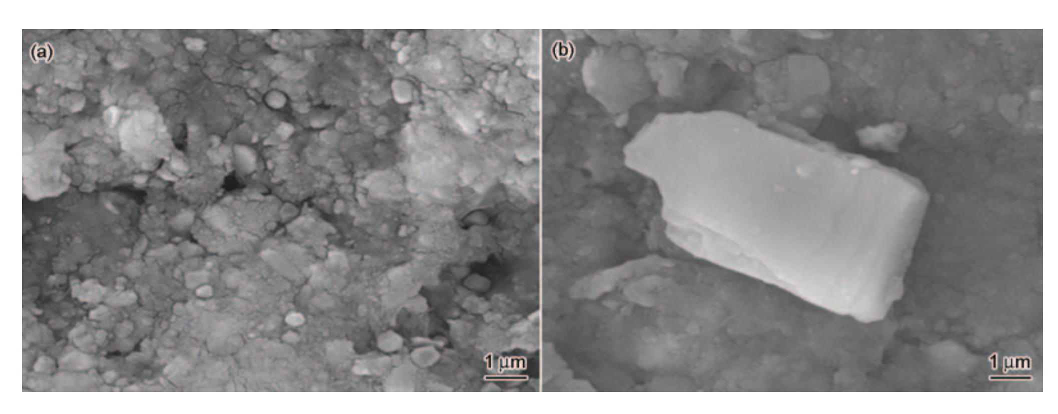


图5 不同复合涂层在90°冲蚀角下的冲蚀磨损形貌

Fig.5 Erosion wear photographs of different coatings prepared by blending epoxy resin paint and SiO_2 powder (a) and spraying SiO_2 powder on the surface of epoxy resin coating (b)

强颗粒能抵抗磨料粒子的冲蚀磨损，保护SiO_2颗粒阴影下的环氧树脂，环氧树脂则牢固的粘接SiO_2颗粒并及时耗散磨料粒子的冲击能，减缓微裂纹的生成和扩展，SiO_2颗粒的“阴影效应”和环氧树脂的“粘结效应”协同性较好[13]，涂层表面微裂纹较少，外喷粉法制备的复合涂层表面呈现出较高的耐气固冲蚀磨损性能，如图5b所示。

4 结论

(1) 将SiO_2粉末喷覆在环氧树脂表面，可通过控制固化温度和时间控制某一粒径的SiO_2颗粒在环氧树脂涂层中的沉降深度，颗粒粒径越大，沉降深度越大，温度越高，沉降深度越小。当SiO_2含量为30%，粒径分布在5~50 μm之间，涂层厚度为100 μm，在60 ℃下固化30 min成型，不同粒径的SiO_2颗粒在环氧树脂涂层中呈梯度分布，粒径为5和50 μm的SiO_2颗粒最大沉降深度分别为3和71 μm。

(2) 相比于共混法，外喷粉法可显著提高SiO_2/EP复合涂层粘结性和耐磨性。外喷粉法制备的SiO_2/EP复合涂层的粘结强度与纯环氧树脂涂层的相当，分级同为0级，而共混法制备的复合涂层的粘结强度相对较差，为1级；外喷粉法制备的复合涂层的表面硬度为56 HV，是共混法制备的复合涂层的两倍，是纯环氧树脂涂层的5倍；外喷粉法制备的复合涂层的冲蚀磨损率为0.52×10^{-4} $g\cdot cm^{-2}\cdot s^{-1}$，仅为共混法制备的复合涂层的1/2。

参考文献

[1] 徐中. ZW-10陶瓷耐磨 (自润滑) 重防腐涂料的应用研究 [J]. 纯碱工业, 2006, (1): 10

[2] Kanchanomai C, Noraphaiphipaksa N, Mutoh Y. Wear characteristic of epoxy resin filled with crushed-silica particles [J]. Composites, 2011, 42B(6): 1446

[3] 曾亮, 朱伟, 高敬民等. 无机填料对环氧树脂灌封胶性能影响 [J]. 绝缘材料, 2014, 47(3): 13

[4] Teh P L, Mariatti M, Akil H M. The properties of epoxy resin coated silica fillers composites [J]. Mater. Lett., 2007, 61(11/12): 2156

[5] 徐桂芳, 徐伟. 填料在环氧树脂基封装材料中的研究近况 [J]. 材料导报, 2007, 21(7): 32

[6] Shojaei A, Arefinia R. Analysis of the sedimentation process in reactive polymeric suspensions [J]. Chem. Eng. Sci., 2006, 61(23): 7565

[7] 张丽珍, 蒋星. 硅微粉在环氧树脂中的沉降研究 [J]. 绝缘材料, 2004, 37(5): 25

[8] Zhang X H, Xu W J, Xia X N, et al. Toughening of cycloaliphatic epoxy resin by nanosize silicon dioxide [J]. Mater. Lett., 2006, 60 (28): 3319

[9] 哈恩华, 寇开昌, 颜录科等. 原位聚合法制备环氧树脂/纳米SiO_2灌封材料的性能研究 [J]. 材料工程, 2005, (8): 32

[10] 薛维华, 刘长海, 李智超等. 环氧胶粘涂层冲蚀磨损特性研究 [J]. 中国胶粘剂, 2005, 14(4): 24

[11] Krishnamoorthy P. Sedimentation model and analysis for differential settling of two-particle-size suspensions in the stokes region [J]. Int. J. Sediment Res., 2010, 25(2): 119

[12] 邢志国, 吕振林, 谢辉等. SiC/环氧树脂复合材料冲蚀磨损性能的研究 [J]. 摩擦学学报, 2010, 30(3): 291

[13] 邢志国, 周新远, 吕振林等. SiC含量对环氧/SiC复合材料冲蚀磨损性能的影响 [J]. 材料工程, 2013, (6): 67

